Ueber

Schwefelderivate aromatischer Hydrazine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Jules Ruhl

aus Verviers in Belgien.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1891.

Referent:
Prof. Dr. **Michaelis.**

Dem Andenken

meiner teuren Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0167

Vorliegende Arbeit wurde in den chemischen Laboratorien der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen und der Landesuniversität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Mit Freuden komme ich der angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer für das lebhafte Interesse, welches er an dieser Arbeit nahm, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Rostock im Juli 1891.

Der Verfasser.

Es giebt kaum in der Geschichte der Chemie eine Verbindung, die sich so ergiebig und so reaktionsfähig erwiesen hat, wie das Phenylhydrazin. Entdeckt von E. Fischer im Jahre 1877, gewann bald das Phenylhydrazin eine technische Bedeutung durch die Entdeckung des sich von ihm ableitenden wichtigen Antipyrins, sowie des Tartrazins, eines mehrfach geschätzten Farbstoffs, welcher dem Phenylhydrazin seine Entstehung verdankt.

Theoretisch betrachtet, lässt sich das Phenylhydrazin von dem kürzlich durch Th. Curtius entdeckten Diamids:

$$NH_2—NH_2$$

ableiten, als dessen Phenylderivat es sich auffassen lässt.

Seiner Konstitution entsprechend, stellt es sowohl ein Amid, wie ein Imid dar, und verdankt diesem doppelten Charakter seine grosse Reaktionsfähigkeit. Als aromatisches primäres Amin giebt es schön krystallisierende Salze und setzt sich glatt mit organischen Säuren unter Bildung der sogenannten Hydrazide um; ebenso leicht geht es Verbindungen ein mit Aldehyden und mit Ketonen, sowie mit allen eine CO-Gruppe enthaltenden Verbindungen. Vermöge dieser Reaktion, die sich als allgemein gültig erwiesen hat, dient das Phenyl-

hydrazin als wertvolles Reagens auf obige Körperklasse.

Durch die Eigenschaften der Zuckerarten, Verbindungen mit Phenylhydrazin unter Bildung von Hydrazonen und Osazonen einzugehen, wurde man zu der Erkenntnis geführt, dass sowohl in Dextrose, wie in Lävulose eine CO-Gruppe enthalten ist, indem die erstere ein Aldehyd, die zweite aber ein Keton darstellt; diese Thatsache war für die Gewinnung der synthetisch dargestellten Zuckerarten von grosser Wichtigkeit, weil man letztere mittels Phenylhydrazins isolieren und in wohl charakterisierte, krystallinische Verbindungen überführen konnte. An das Verhalten von Phenylhydrazin gegen Aldehyde und Ketone knüpft sich die schöne von E. Fischer aufgefundene Reaktion zur synthetischen Bildung von Indolkörpern, indem die Hydrazone durch Behandeln mit concentrierter Salzsäure oder Zinkchlorid unter Abspaltung von Ammoniak in Indolkörper übergehen.

Ebenfalls auf Kondensation von Phenylhydrazin mit Ketoncarbonsäuren beruht die Reaktion von L. Knorr, zur Bildung von Pyrazolonderivaten, zu welchen das prakisch wichtige Antipyrin, als Dimethylphenylpyrazolon zu zählen ist. Alle bisher besprochenen Reaktionen beruhen auf der im Phenylhydrazin vorhandenen Amidgruppe; nehmen wir aber Rücksicht auf die in ihm zugleich befindliche Imidgruppe, so können wir uns leicht Rechenschaft geben, von seinem übrigen Verhalten. Als secundäres Amin reagiert es nämlich mit salpetriger Säure unter Bildung eines Nitrosokörpers, welcher, in Folge seiner Unbeständigkeit in das bekannte Diazobenzolimid, unter Austritt von Wasser, übergeht.

Es lässt sich ferner das Wasserstoffatom der Imidgruppe bei der Einwirkung der Alkylhalogene, durch

die betreffenden Alkylreste ersetzen, unter Bildung der secundären unsymmetrischen Hydrazine; in naher Beziehung zu letzteren steht das von A. Michaelis entdeckte Natriumphenylhydrazin, indem durch Einwirkung von Halogenalkylen auf dasselbe, die secundären unsymmetrischen Hydrazine sich viel glatter und viel eleganter darstellen lassen.

So verschieden aber die Richtungen auch sein mochten, in welchen Phenylhydrazin erforscht worden war, so mannigfaltig die Reaktionen, die sich damit anstellen liessen, hatte man doch nicht sein Verhalten gegen anorganische Verbindungen geprüft und die Möglichkeit, anorganische Derivate einzuführen, noch nicht erkannt. Durch die von A. Michaelis ausgeführten Versuche[1]) wurde festgestellt, dass die Chloride und Oxychloride der Metalloïde, namentlich die des Schwefels mit Phenylhydrazin leicht reagieren. Durch Einwirkung von Thionylchlorid erhielt dieser Forscher das Thionylphenylhydrazon, welches in der Weise entstand, dass die Thionyl-Gruppe sich mit dem Stickstoffatom der Amingruppe verbindet, unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure.

Diese Reaktion, welche sich auch auf die homologen Hydrazine erstreckt, hat sich in neuerer Zeit einer noch grösseren Verallgemeinerung erfreut. A. Michaelis fand nämlich,[2]) dass das Thionylchlorid in analoger Weise auf die primären Amine sowohl der aromatischen wie der Fettreihe, unter Bildung von den entsprechenden Thionylverbindungen einwirkt, so dass es als allgemeines Reagens auf primäre Amine dienen kann.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis habe ich das Thionylphenylhydrazon näher unter-

---

[1]) Berichte. XXII. 2228.
[2]) Berichte. XXIII. 3480.

sucht, sowie eine Reihe entsprechender Thionylhydrazone anderer aromatischer Hydrazine dargestellt. Da es nicht uninteressant erschien, auch ein Thiothionylphenylhydrazon von der Konstitution:

$$S\begin{cases} C_6H_4NH-N=SO \\ C_6H_4NH-N=SO \end{cases}$$

zu erhalten, stellte ich zu dem Ende Thiophenylhydrazin aus Thioanilin dar und unterzog diese Base einer näheren Untersuchung.

Die gewonnenen Resultate theile ich im Folgenden mit.

Thionylhydrazone der primären und secundären unsymmetrischen Hydrazine.

Zur Darstellung von Thionylverbindungen hat sich die Methode, welche in der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Hydrazine besteht, als allgemein gültig und auf sämtliche Glieder dieser Klasse, sowohl die primären als die secundären unsymmetrischen Hydrazine mit Erfolg anwendbar erwiesen. Ausserdem haben sich im Laufe dieser Untersuchung noch zwei andere Verfahren zur Darstellung dieser Körper ergeben.

Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydrazin in der Kälte erhielt E. Fischer[1]) eine krystallinische Verbindung von der Formel:

$$(C_6H_5NHNH_2)_2SO_2,$$

welche er als Additionsprodukt betrachtet, während sich dieselbe nach den neueren Untersuchungen von A. Michaelis[2]) als Salz einer der Phenylthioaminsäure:

$$C_6H_5N\overset{SO\cdot OH}{\underset{H}{}}$$

analog zusammengesetzten Säure:

---

[1]) Annalen. Bd. 190, S. 125.
[2]) Berichte. XXIV. 749.

$$C_6H_5NHN{\cdot}N\overset{SO\cdot OH}{\underset{H}{}}$$

auffassen lässt und mithin folgende Konstitution besitzt:

$$C_6H_5NHN\overset{SO\cdot ONH_3\cdot NHC_6H_5}{\underset{H}{}}$$

So verläuft die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydrazin in der Kälte. Lässt man aber auf Phenylhydrazin, im Benzol gelöst, Schwefeldioxyd in der Hitze einwirken, so nimmt die Reaktion eine andere Richtung, in dem sie unter Austritt von Wasser das Thionylphenylhydrazon in guter Ausbeute liefert. Dieses Verfahren, welches sich keiner so grossen Anwendbarkeit, wie das vorige erfreut, führte nur bei dem Phenylhydrazin, sowie bei dem Ortho- und Paratolylhydrazin zum Ziel. Das schon oben erwähnte, von A. Michaelis kürzlich entdeckte Thionylanilin, erwies sich als ein sehr schönes und elegantes, auf alle bisher untersuchten Hydrazine anwendbares Reagens, um die entsprechenden Thionylverbindungen zu erhalten. Versetzt man nämlich die in Wasser oder Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig gelöste Base mit Thionylanilin in berechneter Menge oder besser in kleinem Ueberschuss, unter kräftigem Schütteln, so wird letzteres zersetzt und giebt die Thionylgruppe an das Hydrazin unter Rückbildung von Anilin ab.

Dieses Verfahren hat vor der Einwirkung von Thionylchlorid den Vorzug, dass es gestattet, mit kleinen Quantitäten der Base, die Reaktion vorzunehmen, indem die Ausbeute quantitativ ausfällt.

Ehe ich zu der näheren Beschreibung der einzelnen Thionylverbindungen übergehe, halte ich es für zweckmässig, hier einige Worte über die sämtlichen Gliedern dieser Klasse zukommende Konstitution vorangehen zu lassen.

Konstitution der Thionylhydrazone.

Dieser Name wurde durch A. Michaelis der von ihm entdeckten Körperklasse beigelegt, indem er sich dabei auf folgende Betrachtungen stützte.

Wie zuerst von Odling ausgesprochen, lässt sich die (hypothetische) schweflige Säure, welcher die Konstitutionsformel:

$$H \cdot SO_2OH$$

zukommt, als eine Aldehydsäure, analog der Ameisensäure, betrachten:

$$H \cdot CO \cdot OH$$

und steht zu der Schwefelsäure in derselben Beziehung wie ein Aldehyd zu einer Säure, und zwar verhält sich schweflige Säure:

$$H \cdot SO_2OH$$

zu Schwefelsäure:

$$HO \cdot SO_2OH$$

wie Acetaldehyd:

$$H \cdot CO \cdot CH_3$$

zu Essigsäure:

$$HO \cdot CO \cdot CH_3$$

In Folge ihres Aldehydcharakters konnte mithin die schweflige Säure oder vielmehr ihre Anhydroverbindung, da sie nur als letztere in freiem Zustande auftritt, eine den organischen Hydrazonen

entsprechende Verbindung liefern, was sich in der That bestätigt hat. Es lässt sich daher die Thionylgruppe als Aldehydrest der Anhydroverbindung der schwefligen Säure auffassen und die für die Thionylverbindungen vorgeschlagene Benennung von Thionylhydrazonen findet hierin ihre völlige Rechtfertigung.

Welche Konstitutionsformel den Thionylhydrazonen zukommt und in welcher Weise die Thionylgruppe mit dem Phenylhydrazinrest in Verbindung steht, geht aus Folgendem hervor:

Bei den secundären umsymmetrischen Hydrazinen, liegt nur die Möglichkeit vor, dass die Thionylgruppe sich mit dem N-Atom der Amingruppe verbindet. So kommt z. B. dem Thionylmethylphenylhydrazon die Formel:

$$C_6H_3—N—N=SO$$
$$CH_3$$

mit Sicherheit zu.

Obwohl kein direkter Beweis geliefert werden konnte, dass den primären Hydrazonen dieselbe Konstitutionsformel zukommt, darf man wohl, der Analogie wegen, annehmen, dass es auch bei letztern der Fall ist. Diese Annahme ist um so wahrscheinlicher, als von Michaelis und Philips nachgewiesen worden ist,[1]) dass in den Verbindungen von Hydrazinen mit Aldehyden, den organischen Hydrazonen, das Kohlenstoffatom des Aldehydrestes mit dem N-Atom der Amingruppe zweifach gebunden ist und folglich dem Benzylidenphenylhydrazon die Formel:

$$C_6H_5NH\cdot N=CH\cdot C_6H_5$$

und nicht etwa die Formel:

$$C_6H_5—N—NH$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$CH\cdot C_6H_5$$

zukommt.

[1]) Annalen Bd. 252, S. 292.

Darstellung der primären Thionylhydrazone.

Das Thionylphenylhydrazon, das Thionylparatolylhydrazon und die beiden α- und β-Thionylnaphtylhydrazone sind feste aus Alkohol schön krystallisierende Körper, das Thionylorthotolylhydrazon bildet dagegen eine ölige Flüssigkeit von eigentümlichem aromatischen Geruch. Von Natronlauge werden sämmtliche genannte Thionylverbindungen zersetzt unter Rückbildung der entsprechenden Hydrazine.

Thionylphenylhydrazon.

$$C_6H_5-NH-N=SO$$

Diese Verbindung ist zuerst von A. Michaelis[1]) in folgender Weise dargestellt:

100 Gramm Phenylhydrazin (3 Moleküle) wurden in dem fünffachen Volumen wasserfreien Aethers gelöst und zu dieser Lösung 42 Gramm Thionylchlorid (1 Molekül) in dem doppelten Volumen wasserfreien Aethers gelöst, unter gutem Umschütteln und sorgfältiger Abkühlung zugefügt. Es schied sich sofort das salzsaure Phenylhydrazin als eine weisse voluminöse krystallinische Masse aus, während die Flüssigkeit eine rothe Färbung nahm. Nachdem alles Thionylchlorid eingetragen, wurde der Aether auf dem Wasserbade abdestilliert und die zurückbleibende gelbweisse Masse so lange ausgewaschen

[1]) Berichte. XXII. 2228.

bis das abfliessende Wasser keine Chlorreaktion mehr zeigte. Der auf dem Filter befindliche gelbgefärbte Rücktand wurde jetzt in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon in schwefelgelben dicken Prismen aus, welche während der Krystallisation in lebhafter Bewegung begriffen sind.

Bei der eben besprochenen Darstellung kann man, meinen Erfahrungen zufolge, etwas abweichend, zweckmässig so verfahren, dass man nach dem Eintragen des Thionylchlorids, das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, wobei das salzsaure Phenylhydrazin sich auflöst; die sich abscheidende ätherische Schicht wird abgehoben, der Aether abdestilliert und die zurückbleibende gelbe krystallinische Masse wie oben behandelt.

Darstellung von Thionylphenylhyldrazon aus Phenylhydrazin und Schwefeldioxyd.

Ausser obiger glatt und fast quantitativ verlaufenden Reaktion führt, wie schon oben angeben, die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydrazin in der Hitze ebenfalls zur Bildung von Thionylphenylhydrazon.

Dabei wurde folgendermassen verfahren:

30 Gramm Phenylhydrazin wurden in dem dreifachen Volumen Benzol gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade bis nahe zum Siedepunkte am Rückflusskühler erhitzt und ein kräftiger Strom von trockenem Schwefeldioxyd in dieselbe mehrstündig eingeleitet. Ist die Temperatur hierbei zu niedrig, so bildet sich sehr leicht die schon erwähnte weisse krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung:

$$(C_6H_5NH \cdot NH_2)_2SO_2$$

welche sich nachher auch beim Kochen, sehr schwer wieder in Lösung bringen lässt. Um den Strom von Schwefeldioxyd zu erzeugen, benutzte ich die 40prozentige Natronbisulfitlösung des Handels und liess durch einen Scheidetrichter concentrierte Schwefelsäure eintropfen. Durch diese Einrichtung kann ein Strom von beliebiger Stärke erzeugt werden, welche sich sehr leicht regulieren lässt.

Nach mehrstündigem Einleiten wurde die Operation unterbrochen, das Benzol wiederholt mit verdünnter Essigsäure geschüttelt zur Entfernung von überschüssigem Phenylhydrazin und schliesslich das Benzol abdestilliert. Man muss besonders darauf achten, dass letzteres von überschüssigem Phenylhydrazin vollständig frei ist, da sich sonst, wie besondere Versuche gezeigt haben, Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ durch Zusammenwirken von Thionylphenylhydrazon und Phenylhydrazin nach folgender Gleichung sehr leicht bildet:

$$2\,C_6H_5NH\cdot N:SO + C_6H_5NH\cdot NH_2 =$$
$$(C_6H_5)_2S_2 + C_6H_6 + 2\,N_2 + 2\,H_2O$$

Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt das Thionylhydrazon als gelbe krystallinische Masse, der ein wenig zugleich entstandenes Phenyldisulfid beigemengt ist; durch Auskrystallisieren aus heissem Alkohol lässt es sich sehr leicht reinigen.

Die Ausbeute betrug durchschnittlich die Hälfte des Gewichts des angewendeten Phenylhydrazins.

Darstellung von Thionylphenylhydrazon vermittelst Thionylanilin.

Es wurde das Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure oder besser in Alkohol, welchen man mit etwas

Eisessig versetzt hat, gelöst, zur Lösung etwas mehr wie die berechnete Menge Thionylanilin zugefügt und dann tüchtig geschüttelt; nach einiger Zeit scheidet sich Thionylphenylhydrazon quantitativ aus, indem die Reaktion nach der Gleichung verläuft:

$$C_6H_5NH \cdot NH_2 + C_6H_5N : SO =$$
$$C_6H_5NH \cdot N : SO + C_6H_5 \cdot NH_2$$

Das zurückgebildete Anilin bleibt als essigsaures Salz in Wasser resp. Alkohol gelöst.

Eigenschaften des Thionylphenylhydrazons.

Das Thionylphenylhydrazon schmilzt glatt bei 105°, zersetzt sich bei höherer Temperatur und löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol sowie in Benzol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Gegen Wasser ist es sehr beständig und mit den Dämpfen desselben ziemlich leicht flüchtig, von Säuren wird es erst in der Hitze langsam zersetzt unter Bildung von Schwefeldioxyl und der entsprechenden Salze des Phenylhydrazins.

Von Alkalien wird es viel leichter angegriffen: Natronlauge löst Thionylphenylhydrazon mit gelber Farbe auf; es tritt aber bald Trübung ein, indem die Verbindung unter Aufnahme eines Moleküls Wassers in Phenylhydrazin und Schwefeldioxyd nach folgender Gleichung zerfällt:

$$C_6H_5NH \cdot N = SO + H_2O = C_6H_5NH \cdot NH_2 + SO_2$$

Das hier entstehende Schwefeldioxyd verbindet sich mit dem Natriumhydroxyd zu schwefligsaurem Natron; beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Schwefeldioxydgeruch deutlich hervor und kann diese Reaktion, die den sämtlichen

Thionylhydrazonen gemeinsam ist, zur Erkennung derselben dienen.

Von Brom wird Thionylphenylhydrazon in der Weise zersetzt, dass Schwefel in Form von Schwefelsäure abgespaltet wird, während ein gelber krystallinischer Körper entsteht, welcher sich seinem Schmelzpunkt 63,5° sowie seinen sonstigen Eigenschaften nach als Diazobenzolperbronid ergab:

$$C_6H_5NH \cdot N : SO + 3\,H_2O + 4\,Br_2 =$$
$$C_6H_5N : NBr_3 + SO_4H_2 + 5\,BrH$$

Da sämtlicher Schwefel hierbei in Schwefelsäure übergeführt wird, so kann dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Schwefels mit Vorteil angewendet werden.

In dem Thionylphenylhydrazon ist der angenommenen Konstitution zufolge noch die Imidgruppe NH enthalten. Danach war zu erwarten, dass sich ein Säureradikal in dasselbe einführen liesse, wodurch zugleich der direkte Beweis für die Konstitution der primären Thionylhydrazone erbracht sein würde. Acetylchlorid schien mir geeignet, diesen Zweck zu erreichen. Lässt man dasselbe auf Thionylphenylhydrazon einwirken, so tritt starke Erwärmung ein, so dass es nötig wird, die Reaktion durch Abkühlung mit Eiswasser zu mässigen. Das Thionylphenylhydrazon verwandelt sich dabei in eine amorphe Masse, welche sich an der Wand des Gefässes fest ansetzt.

Dieselbe wurde mit wasserfreiem Aether versetzt, um das überschüssige Acetylchlorid zu entfernen; dann der Aether abgegossen und diese Operation mehreremals wiederholt. Es hinterbleibt eine amorphe, rosafarbige Masse, die an der Luft unter Aufblähung und Gasenentwickelung äusserst schnell zerfliesst, während sie einen an Phenol erinnernden Geruch entwickelt. Wird die trockene Substanz

für sich erhitzt, so explodiert sie mit der grössten Heftigkeit. Da alles vermuten liess, dass hier eine Diazoverbindung vorlag, wurde die Substanz mit absolutem Alkohol in der Kälte geschüttelt, wobei ein Teil in Lösung ging, während ein amorpher klebriger Rückstand hinterblieb, welcher sich als unreiner Schwefel ergab. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether in grossem Ueberschusse fiel eine schneeweisse flockige Masse aus, welche durch Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsäurehaltigem Platinchlorid in das Platindoppeltsalz des Diazobenzolchlorides übergeführt und als solches identifiziert wurde.

Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,659 gr. Substanz gaben 0,204 Pt.

Berechnet für $(C_6H_5N=NCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
31,84	31,5

Folglich stellt das Reaktionsprodukt der Einwirkung von Acetylchlorid auf Thionylphenylhydrazon ein Gemisch von Schwefel und Diazobenzolchlorid dar, indem die Reaktion nicht im gewünschten, sondern wahrscheinlich in folgendem Sinne verläuft:

$$C_6H_5NH\cdot NS:O + C_2H_3OCl =$$
$$C_6H_5N:NCl + S + C_2H_3O\cdot OH$$

Es verhält sich das Thionylphenylhydrazon dabei, als wenn es zuerst in die labile Form:

$$C_6H_5N=NS{-}OH$$

überginge, welche sich mit dem Acetylchlorid dann glatt zu den genannten Produkten umsetzen kann.

Von Thionylchlorid wird Thionylphenylhydrazon bei gewöhnlicher Temperatur unter explosionsartiger Erscheinung zersetzt.

Trägt man aber Thionylphenylhydrazon in überschüssiges Thionylchlorid allmählich ein, indem man durch Abkühlung mit Eiswasser dafür sorgt, dass Erwärmung nicht eintritt, so löst sich das Hydrazon mit gelber Farbe auf. Versetzt man dann mit Aether so scheidet sich unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und von Salzsäure reichlich Diazobenzolchlorid aus, welches durch seine Explodierbarkeit, sowie durch die Eigenschaft beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwickelung in Phenol überzugehen, leicht identifiziert werden konnte. Auch hier kann man annehmen, dass Thionylphenylhydrazon zuerst in die labile Form übergeht, welche nachher weiter zersetzt wird.

$$2\,C_6H_5NH \cdot N : SO = 2\,C_6H_5N : N \cdot S(OH)$$

$$2\,C_6H_5N : N \cdot S(OH) + SOCl_2 = 2\,C_6H_5N : NCl + SO(OH)_2$$

$$SO(OH)_2 + SOCl_2 = 2\,SO_2 + 2\,HCl$$

Wie von Thionylchlorid wird das Thionylphenylhydrazon auch von Phosphortrichlorid, bei gewöhnlicher Temperatur, äusserst heftig zersetzt. Trägt man aber allmählich und unter guter Abkühlung Thionylphenylhydrazon in überschüssiges Phosphortrichlorid ein, so löst es sich mit roter Farbe auf. Zugleich scheidet sich phosphorige Säure in dicken Tropfen aus, welche auf der Oberfläche schwimmen. Beim Versetzen mit Aether fiel Diazobenzolchlorid aus, welches von der dabei gebildeten phosphorigen Säure, in eine rote harzartige Masse verwandelt wurde. Wird aber dem Reaktionsprodukt, ehe man dasselbe mit Aether versetzt, etwas Alkohol zu-

gefügt, so fällt auf Zusatz von Aether Diazobenzolchlorid als weisse krystallinische Masse aus. Es konnte keine Abscheidung von Schwefel nachgewiesen werden, indem der frei gewordene Schwefel vom überschüssigen Phosphortrichlorid unter Bildung von $PSCl_3$ aufgenommen wird. Beim Versetzen mit Wasser tritt daher der Geruch derselben deutlich hervor, während beim Versetzen mit Alkohol der Geruch von Thiophosphorsäuretriäthylester sich zu erkennen giebt. Die Reaktion kann sich daher auf folgende Weise illustrieren lassen:

$$3\ C_6H_5N:NS(OH) + PCl_3 = 3\ C_6H_5N:NCl + H_3PO_3 + 3\ S$$

$$3\ S + 3\ PCl_3 = 3\ PSCl_3$$

Unterwirft man Thionylphenylhydrazon der trockenen Destillation in einem Apparat, welcher das Auffangen der gasförmigen und flüssigen dabei entstehenden Produkte gestattet, so lässt sich, ausser Stickstoff, Wasser und Schwefeldioxyd, auch die Bildung von Phenylsulfid und Phenyldisulfid nachweisen. Man kann sich mithin den Verlauf der Zersetzung in folgender Weise vorstellen:

$$4\ C_6H_5NH\cdot N:SO = 2\ N_2 + SO_2 + (C_6H_5)_2S + (C_6H_5)_2S_2 + 2\ H_2O$$

Darstellung von Thionylparatolylhydrazon und Thionylorthotolylhydrazon.

Diese beiden Hydrazone leiten sich von Para- resp. Orthotolylhydrazin ab. Letztere Basen stellte ich dar nach der Methode von E. Fischer durch

Diazotieren von Para- resp. Orthotoluidin, Ueberführen in das Natriumzalz der Diazosulfosäure und Reduktion des letzteren mit Zinkstaub, wobei nach Versetzen mit concentrierter Salzsäure, die salzsauren Salze der beiden Basen sich ausscheiden. Die Reinigung der durch Natronlauge in Freiheit gesetzten Basen geschieht durch fraktionierte Destillation.

Thionylparatolylhydrazon.

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH & N=SO \\ CH_3 & \end{matrix}$$

Die Verbindung lässt sich erhalten sowohl durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die ätherische Lösung der Base, wie durch Einleiten von Schwefeldioxyd in deren Benzollösung.

Ferner entsteht sie leicht durch Schütteln der in Essigsäure gelösten Base mit Thionylanilin. Aus heissem Alkohol krystallisiert sie in langen schwefelgelben Nadeln, die bei 112° schmelzen. Sie lösen sich mit gelber Farbe in Natronlauge auf; nach kurzer Zeit treten Trübungen ein, indem die Base sich als ölige Schicht abscheidet.

Eine vollständige Analyse der Base gab folgende Resultate:

0,242 gr. Substanz lieferten 0,4426 gr. Kohlensäure und 0,1038 gr. Wasser.

0,195 gr. Substanz lieferten 28 cc. Stickstoff bei 15° unter 758 mm. Druck.

0,2522 gr. Substanz lieferten 0,345 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
C	50,00	49,87
H	4,76	4,76
N	16,66	16,77
S	19,04	18,63

Thionylorthotolylhydrazon.

Die Verbindung lässt sich analog der vorigen nach den drei Methoden erhalten. Im Gegensatz zu dem Thionylparatolylhydrazon stellt sie eine gelbe, geraniumartig riechende Flüssigkeit dar. Zur Reinigung derselben wurde sie mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Aether geschüttelt, getrocknet und schliesslich der Aether im Vacuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Es hinterbleibt ein schweres Oel von angenehmem aromatischen Geruche.

Schwefelbestimmung.

0,312 gr. Substanz lieferten 0,4235 $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
S	19,05	18,65

Thionyl-α-Naphtyl- und β-Naphtylhydrazon.

Ich stellte zuerst das α-Naphtyl- und β-Naphtylhydrazin dar.

Da die gewöhnliche Methode, durch Reduktion mit Zinkstaub, sich zur Darstellung dieser beiden Basen wenig eignete, benutzte ich nach der Angabe von E. Fischer, der zuerst diese Hydrazine darstellte,[1]) die Methode von V. Meyer. Durch Diazotierung in stark saurer Lösung und Reduktion mit Zinnchlorür liessen sich diese beiden Basen in befriedigender Ausbeute darstellen.

Thionyl-α-Naphtylhydrazon.

$C_{10}H_7NH \cdot N = SO$

Die Verbindung wurde zuerst erhalten durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die in Aether suspendierte Base. Vom ausgeschiedenen salzsauren Naphtylhydrazin wurde der Aether abfiltriert; nach dem Abdestillieren des letzteren hinterbleibt das Hydrazon als eine gelbrote Masse; dieselbe wurde mit kaltem Alkohol gewaschen und in heissem Alkohol gelöst; nach dem Erkalten scheiden sich gelbrote Blättchen aus, welche nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und im Vacum getrocknet bei 100° schmelzen.

Eine Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3082 gr. Substanz lieferten 0,3514 $BaSO_4$

Berechnet:		Gefunden:
S	15,68	15,67

Versuche das Hydrazon darzustellen durch Einleitung von Schwefeldioxyd in die Benzollösung missglückten, auch nach mehrstündigem Einleiten war keine Spur der Verbindung gebildet. Dagegen lässt sich dieselbe leicht mittelst Thionylanilin in bekannter Weise erhalten.

[1]) Annalen. Bd 232, S. 236.

Thionyl-β-Naphtylhydrazon.

$C_{10}H_7NH \cdot N = SO$

Entsteht aus β-Naphtylhydrazin durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die in Aether suspendierte Base. Es wurde behufs der Reinigung wie das vorige behandelt, und krystallisiert aus heissem Alkohol in gelbroten Nädelchen, die bei 136—139 ° unter Zersetzung schmelzen.

Schwefelbestimmung.

0,2236 gr. Substanz gaben 0,2538 $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
15,68	15,62

Versuche um das Hydrazon zu erhalten durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Benzollösung der Base blieben auch hier erfolglos; dagegen lässt sich die Verbindung mittels Thionylanilin leicht erhalten.

Darstellung der Thionylhydrazone der secundären unsymmetrischen Hydrazine.

Wie auf die primären Hydrazine wirkt auch Thionylchlorid auf die secundären unsymmetrischen Hydrazine; wie schon oben bemerkt, liegt hier nur die Möglichkeit vor, dass die Thionylgruppe an dem Stickstoffatom der Amingruppe gebunden ist, so dass für die entsprechenden Thionylhydrazone, die Formel: $C_6H_5NR \cdot N = SO$, wo R ein beliebiges Alkylrest bezeichnet, allgemein Geltung hat.

Auf secundäre unsymmetrische Hydrazine wirkt Schwefeldioxyd überhaupt nicht. Nach mehrstündigem Einleiten in der Hitze konnte keine Spur von Hydrazon nachgewiesen werden. Versuche, Schwefeldioxyd unter Druck einwirken zu lassen, führten zu keinem besseren Resultat. Nach mehrstündigem Erhitzen von flüssigem Schwefeldioxyd und Aethylphenylhydrazin im Einschmelzrohr auf 120° blieb die Base vollkommen unverändert, so dass auf diese Bildungsweise hier verzichtet werden musste. Im Gegensatz zum Schwefeldioxyd wirkt Thionylanilin mit grosser Leichtigkeit auf die secundären unsymmetrischen Hydrazine, indem dabei die entsprechenden Hydrazone entstehen unter Rückbildung von Anilin.

Von dem, durch die eben erwähnten Methoden gewonnenen Hydrazine sind Thionylbenzylphenylhydrazon Thionylmethylphenylhydrazon und Thionyläthylenphenylhydrazon feste krystallinische Körper, während Thionyläthylphenylhydrazon und Thionylbutylphenylhydrazon ölige Flüssigkeiten darstellen. Durch Einwirkung von Natronlauge werden sämtliche Hydrazone zersetzt unter Rückbildung der entsprechenden Hydrazine.

Thionylbenzylphenylhydrazon.

$$C_6H_5N \cdot C_7H_7 \cdot N = SO$$

Das dieser Verbindung zu Grunde liegende Hydrazin wurde zuerst von A. Michaelis und B. Philips[1]) durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumphenylhdrazin erhalten. Die Base stellte

[1]) Annalen. Bd. 252, S. 286.

ich auf diese Weise dar; unter befriedigender Ausbeute geht die Bildung ganz glatt vor sich.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylphenylhydrazin wurde in einer Benzollösung vorgenommen; unter reichlicher Bildung des salzsauren Salzes der Base entsteht das Hydrazon, welches in Benzol gelöst bleibt. Nachdem der Kolbeninhalt mit ganz verdünnter Salzsäure geschüttelt worden war, um die letzten Spuren der Base zu entfernen, wurde die Benzolschicht abgehoben, das Benzol auf dem Wasserbade abdestilliert und die zurückgebliebene, gelbe krystallinische Masse in heissem Ligroïn gelöst; beim Erkalten und langsamen Verdunsten schied sich das Hydrazon in gelben, derben Prismen aus der Lösung ab, welche nach Umkrystallisieren aus Ligroïn und Trockenen im Vacuum bei 65° schmelzen.

Eine vollständige Analyse des Hydrazons ergab folgende Resultate:

0,2564 gr. Substanz lieferten 0,6 gr. Kohlensäure und 0,123 gr. Wasser.

0,2284 gr. Substanz lieferten 24 cc. Stickstoff bei 24° Temperatur unter 747 mm. Druck.

0,3082 gr. Substanz lieferten 0,2885 gr. Bariumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,93	63,8
H	4,91	5,32
N	11,47	11,57
S	13,11	12,85

Thionylmethylphenylhydrazon.

$$C_6H_5N \cdot CH_3 \cdot N = SO$$

Die dieser Verbindung zur Grunde liegende Base, das Methylphenylhydrazin wurde zuerst von E Fischer[1]) durch Ueberführung von Methylanilin in Nitrosomethylanilin und Reduktion desselben mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung dargestellt. Dieses Verfahren, welches gute Resultate liefert, hat den Uebelstand ziemlich umständlich zu sein; deshalb suchte ich die Base auf einem anderen Wege und zwar aus Natriumphenylhydrazin und Jodmethyl darzustellen.

Die Bildung ist aber keine so glatte wie bei den anderen homologen Hydrazinen. Im Laufe der Einwinwirkung treten secundäre Reaktionen ein, welche sich durch einen an Methylamin erinnernden Geruch kundgaben; durch sorgfältige Abkühlung mit Eiswasser konnte man dieselben zwar beschränken, aber nie vollständig beseitigen. Nach vollendeter Einwirkung wurde der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt behufs Entfernung des gebildeten Jodnatriums, die Benzolschicht abgehoben und mit verdünnter Salzsäure so lange ausgeschüttelt, bis alle Base entzogen war. Die saure Lösung wurde alsdann mit Alkali übersättigt, die frei gemachte Base in Aether aufgenommen, scharf getrocknet, der Aether abdestilliert und die Base der Destillation unterworfen. Während dieser Operation entwickelte sich ein höchst unangenehmer, an Indol erinnernder Geruch, welcher durch die Bildung secundärer Produkte bedingt war. Die zwischen 220 ° und 240 ° übergehende Fraktion, welche hauptsächlich aus Methylphenylhydrazin, Phenylhydrazin und Methylamin bestand, wurde für sich aufgefangen. Um das Methylphenylhydrazin in

[1]) Annalen. Bd. 190, S. 152.

reinem Zustande zu erhalten, führt man nach der Angabe von E. Fischer die Base in das schwefelsaure Salz über und reinigt dasselbe durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Frisch destilliert bildet das Methylphenylhydrazin ein fast farbloses Oel, welches bei 227° konstant siedet und sich beim Stehen an der Luft sehr leicht bräunt.

Da mir keine grosse Menge der Base zu Verfügung stand, stellte ich das Hydrazon mittels Thionylanilins dar. Dasselbe setzt sich nämlich mit dem Hydrazin quantitativ um, während Thionylchlorid von 3 Molekülen der Base nur ein Molekül in das entsprechende Hydrazon überzuführen im Stande ist. Bei dem Versuche wurden 5 gr. der Base in Essigsäure gelöst, dazu etwas mehr wie die berechnete Menge Thionylanilin gegeben und das Gemisch tüchtig geschüttelt; nach einiger Zeit schied sich das Hydrazon in kleinen, zu Klumpen zusammengeballten gelben Krystallen aus. Dieselben wurden abfiltriert, mit Wasser längere Zeit gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrazon in kleinen gelben Nadeln, die bei 77° schmelzen.

Schwefelbestimmung.

0,3446 gr. Substanz gaben 0,4812 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
S	19,05	19,07

Thionyläthylphenylhydrazon.

$$C_6H_5N \cdot C_2H_5 \cdot N = SO$$

Ich stellte zuerst nach dem von A. Michaelis und B. Philips[1]) angegebenen Verfahren das

[1]) Annalen. Bd. 252, S. 270.

Hydrazon mittels Natriumphenylhydrazin und Aethylbromid dar. Die Reaktion geht hier ganz glatt vor sich und liefert die Base in ganz befriedigender Ausbeute.

Was die Darstellung des Hydrazons anbetrifft, liefert die Einwirkung von Thionylchlorid sowie von Thionylanilin die erwünschte Verbindung in ganz glatter Weise.

Im ersteren Falle wurde die Reaktion in ätherischer Lösung vorgenommen, wobei das Hydrazon im Aether gelöst bleibt. Im zweiten setzt sich dasselbe als ölige Schicht am Boden des Kolbens ab. Behufs der Reinigung wurde das Hydrazon mit Wasserdampf übertrieben, das Destillat mit Aether abdestilliert, wobei zur Entfernung der letzten Spuren von Aether der Kolben auf dem Wasserbade wiederholt evacuiert wurde. Im reinen Zustande bildet das Thionyläthylphenylhydrazon ein gelbes Oel von angenehmem aromatischen Geruche.

Schwefelbestimmung.

0,3574 gr. Substanz lieferten 0,4499 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
S	17,58	17,3

Thionylbutylphenylhydrazon.

$$C_6H_5N \cdot C_4H_9N = SO$$

Das Hydrazin stellte ich nach dem Vorgange von A. Michaelis und B. Philips[1]) mittels Natriumphenylhydrazin und Butylbromid dar. Zur

[1]) Annalen. Bd. 252, S. 282.

Trennung des entstandenen Butylphenylhydrazins von dem beigemengten Phenylhydrazin benutzte ich die merkwürdige Eigenschaft des salzsauren Salzes der Base, sich im trockenen Benzol zu lösen, während salzsaures Phenylhydrazin darin ganz unlöslich ist. Da die Base bei Destillation unter gewöhnlichem Druck sich leicht zersetzt, wurde dieselbe unter vermindertem Drucke fraktioniert, wobei sie unter 179 mm. Druck bei 195° überging.

Wegen der geringen Menge, welche mir zur Verfügung stand wurde die Darstellung des Hydrazons mit Thionylanilin vorgenommen. Nachdem die mit letzterem versetzte essigsaure Lösung der Base einige Zeit geschüttelt worden war, schied sich das Hydrazon in feinen gelben Tropfen aus, die sich am Boden des Gefässes ansammelten. Das ausgeschiedene Oel wurde in Aether aufgenommen, letzterer abdestilliert, und der Rückstand mit Wasserdampf übergetrieben, wobei ein gelbes Oel überging und sich in der Vorlage ansammelte. Letzteres wurde mit Aether ausgezogen, getrocknet und der Aether auf dem Wasserbade abdestilliert, wobei zur Entfernung der letzten Spuren desselben der Kolben wiederholt evacuiert wurde.

Es hinterblieb das Hydrazon als eine ölige, gelbe Flüssigkeit von eigentümlichem penetranten Geruche.

Schwefelbestimmung.

0,2496 gr. Substanz lieferten 0,2690 gr. Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
S 15,23	14,82

Thionyläthylenphenylhydrazon.

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}N{-}N{=}SO \\ \quad\diagdown C_6H_4 \\ C_6H_5{-}N{-}N{=}SO \end{array}$$

Da das Aethylenphenylhydrazon, welchem die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}N\ \ NH_2 \\ \quad\diagdown C_2H_4 \\ C_6H_5{-}N\ \ NH_2 \end{array}$$

zukommt, zwei Phenylhydrazinreste durch ein Aethylenrest verbunden enthält, war von Interesse festzustellen, ob bei der Einwirkung von Thionylchlorid ein einfaches Hydrazon mit einer SO-Gruppe, oder ein doppeltes Hydrazon mit zwei SO-Gruppen sich bilden würden. Es war jedoch nur möglich die letztgenannte Verbindung zu erhalten. Ich stellte zuerst das Hydrazin nach der von A. Michaelis und O. Burchard[1]) angegebenen, mittels Natriumphenylhydrazin und Aethylenbromid dar. Sorgt man dabei für gute Abkühlung so kann man den Eintritt secundärer Reaktionen, insbesondere von Vinylbromid leicht beseitigen. Um die Base rein darzustellen, wurde sie aus heissem Alkohol umkrystallisiert, woraus sie sich in derben Prismen abscheidet.

Die Darstellung des Hydrazons geschah in folgender Weise:

Zu der im dreifachen Volumen Aether gelösten Base liess ich die berechnete Menge Thionylchlorid im zweifachen Volumen Aether gelöst allmählich

[1]) Annalen. Bd. 254, S. 115.

hinzufliessen. Unter voluminöser Abscheidung des salzsauren Salzes des Hydrazins ging die Bildung des Hydrazons vor sich. Nachdem die Reaktion zu Ende war, wurde der Aether abdestilliert; es hinterblieb eine gelbrote krystallinische Masse, welche zur Entfernung einer ihm beigemengten kleinen Quantiät Harzes, mit kaltem Akohol gewaschen und aus heissem Alkohol krystallisiert wurde. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon in glänzenden gelben Blättchen aus, welche bei 121—123 ° schmelzen.

Schwefelbestimmung.

0,1474 gr. Substanz lieferten 0.2036 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
S	19,15	18,92

Ebenso leicht lässt sich die Verbindung mittels Thionylanilins erhalten. Schüttelt man die essigsaure Lösung der Base mit Thionylanilin, so scheidet sich bald eine gelbe krystallinische Masse ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurde und ihrem Schmelzpunkte, sowie ihren sonstigen Eigenschaften nach sich als Thionyläthylenphenylhydrazon ergab.

Wie aus obigem erhellt, wirkt Thionylchlorid auf Phenylhydrazin und seine Homologe in der Weise ein, dass die Thionylgruppe sich mit dem Stickstoff des Hydrazins verbindet, während der Benzolkern unangegriffen bleibt. In der Erwartung, in denselben Schwefel einzuführen und so zur Bildung eines Thiophenylhydrazins zu gelangen,

wurde die Einwirkung von S_2Cl_2 auf Phenylhydrazin untersucht. Aber alle in diesem Sinne angestellten Versuche blieben erfolglos, da das Phenylhydrazin dabei unter Bildung von Phenylsulfid und Phenyldisulfid weitgehend zersetzt wird. Um das Ziel zu erreichen, musste ich einen anderen Weg einschlagen, indem ich von Thionylanilin ausging und dasselbe in Thiophenylhydrazin überzuführen versuchte.

Darstellung von Thioanilin.

Diese Base wurde zum ersten Male von Merz und Weith[1]) durch Einwirkung von Schwefel auf Anilin in der Hitze dargestellt. Bald aber erkannten diese Forscher, dass der dabei entstehende Schwefelwasserstoff zersetzend auf das Thioanilin wirkte, so dass sie zur Bindung desselben einen Zusatz von Bleioxyd anwendeten. Dadurch wurde der Schwefelwasserstoff in Schwefelblei übergeführt und so für den Prozess unschädlich gemacht. Trotz dieser Verbesserung der Methode konnte die gleichzeitige Bildung einer reichlichen Menge Harzes nicht beseitigt werden und die Ausbeute fällt immer recht unbefriedigend aus.

Nicht günstiger wirkt Schwefelchlorür auf Anilin ein. Versuche, welche von Schmidt[2]) angestellt wurden, haben gezeigt, dass bei der Einwirkung von Schwefelchlorür auf in Benzol gelöstes Anilin kaum Spuren von Thioanilin entstehen, während neben reichlicher Menge Harz, Dithio- und Trithioverbindungen nachgewiesen werden konnten. Keine besseren

[1]) Berichte. IV. 384.
[2]) Berichte XI. 1168.

Resultate erhielt derselbe Forscher mit Acetanilid.

Nach seinen Untersuchungen bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelchlorür auf Acetanilid ebenfalls kein Thioanilin, wohl aber die schon oben erwähnten Dithio- und Trithioverbindungen des Anilins.

Durch neue von L. Edeleano in Paris[1]) kürzlich ausgeführte Versuche soll die Bildung von Thioanilin aus Schwefelchlorür und Anilin glatt vor sich gehen, wenn man die Einwirkung in Chloroformlösung bei einer nicht 50° übersteigenden Temperatur vornimmt. Diese Methode, welche ich einer neuen Untersuchung unterzogen habe, giebt aber nicht derartige Resultate, dass man dieselbe zur Darstellung grösserer Mengen von Thioanilin anwenden kann.

Ich benutzte daher das Verfahren von Merz und Weith, indem ich Thioanilin aus Schwefel und Anilin unter Zusatz von Bleioxyd darstellte. Da ich dabei die Beobachtung machte, dass die Ausbeute wesentlich von der Menge des verarbeiteten Anilins abhängt und vorteilhafter ausfällt, wenn man mit kleinen Quantitäten operiert, verfuhr ich dementsprechend folgendermassen:

Zu 50 gr. Anilin (1 Molekül) wurden 17 gr. Schwefel (1 Molekül) hinzugefügt, das Gemisch im Sandbad auf 140—150° erhitzt, wobei der Schwefel in Lösung ging und in dieselbe Bleioxyd allmählich eingetragen. Es trat bald eine lebhafte Reaktion ein, indem die Flüssigkeit sich schwärzte unter Abscheidung von Schwefelblei und reichlicher Wasserdampfentwickelung. Die Reaktion wird zweckmässig unterstützt durch allmählichen Zusatz von Bleioxyd; nach anderthalb Stunden ist sie beendet. Die Flüssig-

[1]) Bull. soc. chim. (III.) V. 170—172.

keit hat eine zähe Konsistenz angenommen und sich dabei grünlich gefärbt. Der Inhalt des Kolbens wurde wiederholt mit Alkohol ausgezogen bis derselbe nichts mehr aufnahm und dann abfiltriert, wobei das gebildete Schwefelblei auf dem Filter zurückblieb. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und der harzige Rückstand mit Wasserdampf behandelt, wobei überschüssiges Anilin übergeht, während Thioanilin neben den übrigen Harzen im Kolben zurückbleibt. Der heisse Kolbeninhalt wurde jetzt mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt; dabei geht neben salzsaurem Thioanilin auch ein Teil des Harzes mit in Lösung und verleiht derselben ein schmutziges blaugrünes Aussehen. Beim starken Verdünnen der Lösung fällt ein Teil des Harzes aus, das übrige lässt sich entfernen durch vorsichtige fraktionierte Fällung mittels Natronlauge unter häufigem kräftigen Schütteln, damit das Harz sich zusammenballt. Durch dieses mühevolle und zeitraubende Verfahren gelingt es freilich nicht ohne Verlust an Thioanilin das Harz gänzlich zu entfernen und die Basse in reinem Zustande zu erhalten. Die Ausbeute betrug ungefähr 10 % des angewandten Anilins.

Thionylthioanilin.

$$S \begin{cases} C_6H_4N = SO \\ C_6H_4N = SO \end{cases}$$

Ehe ich zur Beschreibung der Darstellung von Thiophenylhydrazin aus Thioanilin übergehe, sei es mir gestattet, an dieser Stelle das aus Thioanilin sich ableitende Thionylthioanilin zu besprechen, welchem

obige Formel zukommt und das sich auf folgende Weise darstellen lässt.

5 gr. Thioanilin wurden mit etwas mehr wie die molekulare Menge Thionylchlorid versetzt, wobei sich salzsaures Thioanilin reichlich abschied; dann wurde auf dem Wasserbade während 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht bis das entstandene salzsaure Salz sich fast vollständig gelöst hatte; vom ungelöst gebliebenen Teil wurde abfiltriert, die Benzollösung auf dem Wasserbade eingeengt und Ligroïn in grossem Ueberschusse auf die heisse Benzolschicht vorsichtig gegossen. An der Trennungsoberfläche schied sich bald das Thionylthioanilin in derben rotgelben Prismen aus, welche sich zu einer dicken Kruste verbunden an der Wand des Gefässes festsetzten. Nach einigen Stunden war die Krystallisation beendet; die Mutterlauge wurde abgegossen, die Krystalle zwischen Fliesspapier abgepresst und im Exsiccator getrocknet, Schmelzpunkt 110 °.

Schwefelbestimmung.

0,3204 gr. Substanz lieferten 0,720 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
S	31,16	30,86

Auch beim Aufbewahren im Exsiccator in zugestopften Gefässen scheint die Verbindung sich allmählich zu zersetzen, indem ein starker Geruch nach Schwefeldioxyd sich bemerklich macht. Mit Natronlauge versetzt, zerfällt sie leicht in Schwefeldioxyd und Thioanilin, welches sich flockig niederschlägt.

Darstellung von Thiophenylhydrazin.

$$S\begin{matrix}\diagup C_6H_4NH\cdot NH_2\\ \diagdown C_6H_4NH\cdot NH_2\end{matrix}$$

Die Verbindung lässt sich am besten mittels der Methode von E. Fischer darstellen durch Diazotierung von Thioanilin in salzsaurer Lösung, Ueberführen in das sulfosaure Salz und Reduzieren mit Zinkstaub.

Auch hier zeigt sich, dass die Ausbeute am günstigten ausfällt, wenn man kleinere Mengen von Thioanilin verarbeitet. Folgende Verhältnisse haben sich als zweckmässig erwiesen:

5 gr. Thioanilin (1 Molekül) wurden in 21 gr. konzentrierter 40prozentiger Salzsäure ($2^1/_2$ Moleküle) gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit (2 Moleküle) unter sorgfältiger Abkühlung mit einem Gemische von Eis und Kochsalz diazotiert, wobei die Lösung eine rote Färbung annahm. Nach Vollendung der Diazotierung, die man leicht daran erkennt, dass eine Probe mit Natronlauge versetzt, keinen Niederschlag giebt, wurde die salzsaure Lösung in eine gut abgekühlte, möglichst gesättigte Lösung von Natriumsulfit (5 Molekule) (aus der im Handel vorkommenden Natriumbisulfitlösung hergestellt) unter gutem Umrühren allmählich eingetragen. Bei jedem Zusatz entsteht ein gelber Niederschlag, der sich beim Schütteln zum grössten Teil wieder löst, so dass nach vollendetem Eintragen die Flüssigkeit nur noch eine schwache Trübung zeigt. In der Lösung befindet sich jetzt thiodiazobenzolsulfosaures Natron; falls das Natriumsulfit in genügender Menge vorhanden war, darf eine Probe beim Kochen keine Stickstoffentwickelungen zeigen. Jetzt wurde der Kolben-

inhalt auf dem Wasserbade erwärmt und mit Zinkstaub im grossen Ueberschusse, unter gutem Umschütteln versetzt; dabei wird die gelbrote Lösung entfärbt, oder zeigt nur noch eine schwach gelbe Färbung, indem das gelbrote Thiodiazobenzolsulfosauresalz in das farblose thiophenylhydrazinsulfosaure Natron übergeht. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure, im grossen Ueberschuss fällt unter reichlicher Schwefeldioxydentwickelung das salzsaure Thiophenylhydrazin als gelbes krystallinisches Pulver aus. Zur Abscheidung der Base wurde dasselbe in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, die Lösung abfiltriert, mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, wobei das Thiophenylhydrazin als eine voluminöse krystallinische Masse sich abscheidet. Zur Reinigung wurde sie in heissem Wasser gelöst, woraus sie beim Erkalten in lebhaft glänzenden weissen Blättchen krystallisiert, die sich an der Luft bald gelb färben und getrocknet eine zusammenhängende, papierähnliche Masse bilden.

Bei gut geleitetem Prozesse betrug die Ausbeute ungefähr 40 % des angewandten Thioanilins.

Eine vollständige Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

0,248 gr. Substanz lieferten 0,5302 gr. Kohlensäure und 0,1305 gr. Wasser.

0,185 gr. Substanz lieferten 36,2 cc. Stickstoff bei 12° Temperatur unter 750 mm. Druck.

0,238 gr. Substanz lieferten 0,2208 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für die Formel: $S\langle^{C_6H_4NHNH_2}_{C_6H_4NHNH_2}$		Gefunden:
C	58,53	58,30
H	5,69	5,88
N	22,76	22,97
S	13,02	12,7

Die Base schmilzt glatt bei 113—115°, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol. In Aether, sowie in kaltem Chloroform und kaltem Benzol löst sich die Base schwer; in heissem Chloroform und Benzol ist sie leichter löslich. Thiophenylhydrazin reduziert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und scheidet aus den Silbersalzen metallisches Silber aus.

Salze des Thiophenylhydrazins.

Mit Säuren bildet das Hydrazin gut charakterisierte Salze.

Das salzsaure Salz fällt durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu der salzsauren Lösung der Base in kleinen glänzenden Blättchen aus und krystallisiert aus einer wässerigen, salzsäurehaltigen Lösung in kleinen Prismen, welche bei 208—209° unter Zersetzung schmelzen.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1706 gr. Substanz lieferten 0,1528 gr. AgCl.

Berechnet für die Formel: $S\langle^{C_6H_4NH\cdot NH_2HCl}_{C_6H_4NH\cdot NH_2HCl}$		Gefunden:
Cl	22,25	21,86

Schwefelsaures Thiophenylhydrazin.

Löst man Thiophenylhydrazin auf dem Wasserbade in verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten das schwefelsaure Salz in aus kleinen Prismen zusammengesetzten Krystalldrusen ab; dieselben wurden nochmals aus heisser verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiert, im heissen Vacuum getrocknet und analisiert.

0,2044 gr. Substanz gaben 0,276 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$S\langle^{C_6H_4NHNH_3}_{C_6H_4NHNH_3}\rangle SO_4$	
18,6	18,5

Das schwefelsaure Salz schmilzt unter Zersetzung bei 219 °.

Das oxalsaure Thiophenylhydrazin scheidet sich als feines Krystallpulver aus, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit einer Lösung von Oxalsäure in Alkohol versetzt.

Derivate des Thiophenylhydrazins.

Benylidenthiophenylhydrazon.

$$S\langle^{C_6H_4NHN=CH\cdot C_6H_5}_{C_6H_4NHN=CH\cdot C_6H_5}$$

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit Benzaldehyd und erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich die Verbindung als Krystallpulver aus, welches, aus Alkohol umkrystallisiert und getrocknet, bei 185 ° schmilzt.

Stickstoffbestimmung.

0,1555 gr. Substanz gaben 17,5 gr. cc. bei 10° unter 760 mm. Druck.

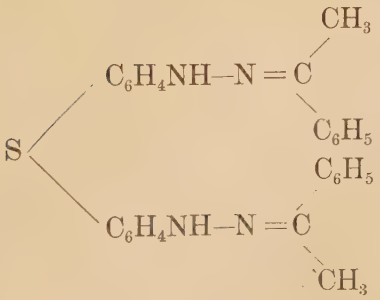
Berechnet:	Gefunden:
13,27	13,47

Wie längst erkannt worden, geben die Hydrazine mit den Aldehyden der Fettreihe viel schwieriger krystallisierbare Produkte wie mit den Aldehyden der aromatischen Reihe.

Auch dem Thiophenylhydrazin scheint diese Eigenschaft zuzukommen; mit Acetaldehyd lässt es sich zwar kondensieren unter Bildung des entsprechenden Aethylidenthiophenylhydrazons:

welches sich aber, in Folge seiner harzigen Beschaffenheit, nicht weiter untersuchen liess.

Acetophenonthiophenylhydrazon



entsteht, indem man die alkoholische Lösung der Base mit der berechneten Menge Acetophenon versetzt

und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Hydrazon scheidet sich bald als eine krystallinische, schwach gelb gefärbte Masse ab, welche nach dem Waschen mit kaltem Alkohol als weisses krystallinisches Pulver hinterbleibt.

Schmelzpunkt: 170° unter Zersetzung.

N-Bestimmung.

0,179 gr. Substanz gaben 19,7 cc. Stickstoff bei 18° unter 758 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden.
12,44	12,6

Tetraphenylthiodisulfosemicarbazid.

$$S \begin{matrix} C_6H_5NH\cdot NH\cdot CSNH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5NH\cdot NH\cdot CSNH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Diese Verbindung lässt sich leicht erhalten, indem man zu der alkoholischen Lösung der Base die berechnete Menge Phenylsenfol in Alkohol gelöst hinzufügt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, scheidet sich die Verbindung als flockige Masse aus. Dieselbe wurde mit kaltem Alkohol gewaschen, worin sie ganz unlöslich ist und aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sie sich in feinen Nädelchen aus, welche bei 180—182° unter Zersetzung schmelzen.

Schwefelbestimmung.

0,213 gr. Substanz gaben 0,2847 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
18,60	18,3

Acetylthiophenylhydrazin.

$$S\begin{cases} C_6H_4NH\cdot NH\cdot C_2H_3O \\ C_6H_4NH\cdot NH\ C_2H_3O \end{cases}$$

Versetzt man die im Aether fein vertheilt suspendierte Base mit Essigsäureanhydrid, das man mit dem zweifachen Volumen Aether verdünnt hat und verdampft man die Lösung unter Umrühren auf dem Wasserbade fast zur Trockene, so hinterbleibt die Acetylverbindung als schwach gelb gefärbte flockige Masse. Dieselbe wurde in heissem Chloroform gelöst und schied sich beim Erkalten in kleinen weissen sternförmig gruppierten Nädelchen aus.

Schmelzpunkt 170 – 171 ° unter Zersetzung.

Stickstoffbestimmung.

0,153 gr. Substanz gaben 22,6 cc. Stickstoff bei 17 ° unter 762 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
16,96	17,19

Versuche, ein Benzoylthiophenylhydrazin aus Benzoylchlorid und Thiophenylhydrazin zu erhalten, führten freilich zur Bildung der erwünschten Verbindung, welche aber wegen ihres Mangels an Krystallisationsfähigkeit nicht weiter untersucht werden konnte. In der Erwartung, dass Thiophenylhydrazin sich mit Bernsteinsäureanhydrid, unter Ringschliessung und Bildung eines Succinythiophenylhydrazins:

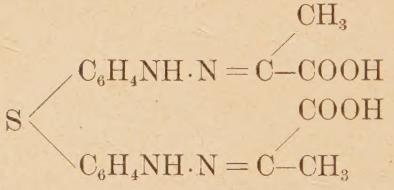
$$S\begin{cases} C_6H_4NHNH{-}COCH_2 \\ C_6H_4NHNH{-}COCH_2 \end{cases}$$

entsprechend der von A. Michaelis und O. Burchard[1]) dargestellten Succinyläthylenphenyl-

[1]) Annalen. Bd. 254, S. 123.

hydrazin reagieren würde, liess ich ein Molekül der Base auf ein Molekül Bernsteinsäureanhydrid einwirken. Unter Austritt von Wasser und starker Aufblähung geht die Reaktion vor sich, es hinterbleibt eine braunrote glasartige Masse, welche sich in ein feines Pulver verwandeln lässt. Wegen seines Mangels an Krystallisationsfähigkeit musste auf seine weitere Untersuchung verzichtet werden.

Brenztraubensäurethiophenylhydrazon.



Versetzt man eine schwach salzsaure Lösung der Base mit einer wässerigen Lösung von Brenztraubensäure, so fällt bald die Verbindung als eine voluminöse, flockige, gelbe Masse aus; dieselbe wurde abfiltriert und längere Zeit auf dem Filter gewaschen zur Entfernung von etwa vorhandener überschüssigen Brenztraubensäure und salzsaurem Thiophenylhydrazin. Da sich die Verbindung aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten liess, wurde eine Analyse der im Vacuum getrockneten amorphen Substanz vorgenommen:

0,168 gr. Substanz gaben 20,1 cc. Stickstoff bei 18° unter 755 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
14,53	13,75

Wegen der sämtlichen primären Hydrazinen zukommenden Eigenschaft, Kondensationsprodukte mit Acetessigester zu geben und durch weitere Abspaltung eines Moleküls Alkohol in Pyrazolonderivate überzugehen, war zu erwarten, dass auch Thiophenylhydrazin in derselben Weise mit Acetessigester reagieren würde. Versetzt man ein Molekül der Base mit 2 Molekülen Acetessigester, so tritt Erwärmung ein, indem sich das Hydrazin zu einer rotbraunen Flüssigkeit auflöst. Beim weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade entwickelten sich reichlich Alkoholdämpfe und die Flüssigkeit nahm dabei eine zähe Konsistenz an. Das Erhitzen wurde anderthalb Stunden fortgesetzt bis kein Alkoholdampf sich mehr entwickelte. Es stellt dann das Reaktionsprodukt eine rotbraune Masse von syrupartiger Konsistenz dar, welche trotz mehrmaligem Auswaschen mit Aether nicht zum Erstarren zu bringen war und auf deren weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

Thionylthiophenylhydrazon.

$$S\begin{cases} C_6H_4NH\cdot N=SO \\ C_6H_4NH\cdot N=SO \end{cases}$$

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Lösung von Thionylanilin unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig und kräftigem Schütteln, fällt bald die Verbindung als krystallinisches gelbes Pulver aus, welches, mit Alkohol sorgfältig gewaschen und im Exsiccator getrocknet, bei 187° schmilzt.

Schwefelbestimmung.

0,2294 gr. Substanz gaben 0,4703 gr. $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
28,4	28,15